Woldemar Mayer.

Die Additionsfähigkeit von Halogenalkyl an ditertiäre Aminbasen

Quartäre Aminammoniumsalze ein neuer Typus des asymmetrischen Stickstoffes

Die Additionsfähigkeit von Halogenalkyl an ditertiäre Aminbasen. Quartäre Aminammoniumsalze ein neuer Typus des asymmetrischen Stickstoffes.

Inaugural-Dissertation,

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Woldemar Mayer

aus Reval (Rußland).

ACAD. LIBR. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1910

Von der Fakultät angenommen 1. März 1910.

Meinem Vater

und dem

Andenken meiner Mutter!

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. E. Wedekind (Straßburg), im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Ich erlaube mir, Herrn Professor Dr. E. Wedekind für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Auch danke ich Herrn Professor Dr. W. Wislicenus für das mir während meiner Tübinger Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen.

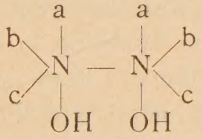
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547023_0107

EINLEITUNG
UND THEORETISCHER TEIL.

Die Analogie des asymmetrischen Stickstoffs mit dem asymmetrischen Kohlenstoff, die bereits durch viele Untersuchungen [1] belegt worden ist, läßt voraussehen, daß derjenige Fall von Stereoisomerie auftreten muß, der in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffs durch die isomeren Weinsäuren repräsentiert wird.

Die direkte Verknüpfung von quartären Stickstoffatomen, also im vorliegenden Falle die Verwirklichung des Typus:

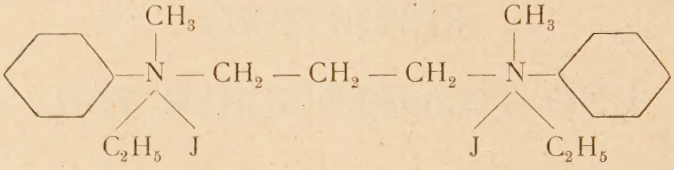


scheint nicht möglich zu sein.

Dagegen lassen sich Basen, in denen die Stickstoffatome durch Methylengruppen getrennt sind, gut dar-

[1] Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt, von E. Wedekind. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Band XIV., Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke, 1909.

stellen. O. Wedekind[1] hat das *Trimethylen-bis-[äthyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid]*



dargestellt, und durch fraktionierte Kristallisation in zwei Isomere zerlegt, von denen zu erwarten war, daß das eine, der Le Bel- van t'Hoff'schen Lehre gemäß dem Traubensäuretypus entsprechend, spaltbar sein würde, während das andere gleich der Antiweinsäure nicht in optisch aktive Komponenten zerlegt werden könnte. Es gelang O. Wedekind nicht, trotz Anwendung verschiedener Methoden, eine Spaltung eines der beiden Körper herbeizuführen. Ich habe darauf mit denselben Materialien unter Zuhilfenahme von *saurem-d-weinsaurem Silber, saurem-d-weinsaurem Kalium* und *von d-Weinsäure* Spaltungsversuche gemacht, die aber zu keinem positiven Resultate führten. Es war ja wohl zu erwarten, daß die Spaltung in die optisch aktiven Komponenten bei diesem Stoff auf Schwierigkeiten stoßen würde, da er zwar eine *Phenylgruppe*, jedoch weder eine *Benzyl-* noch *Allylgruppe* enthält, und nach F. Paschke[2] nur Körper, in denen diese Gruppen vorhanden sind, sich leicht spalten lassen.

Ich habe dann im Anschluß an die Versuche von

[1] O. Wedekind, Inaugural-Dissertation, Tübingen, 1907.

[2] F. Paschke, Inaugural-Dissertation, Tübingen, 1909; vgl. auch E. Wedekind und E. Fröhlich: Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, 29.

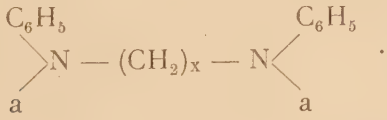
O. Wedekind, die Additionsfähigkeit von Halogenalkylen an ditertiäre Aminbasen systematisch untersucht, um festzustellen, welche Salze besonders zur weiteren Untersuchung, d. h. zur Zerlegung in die Isomeren und zur Spaltung geeignet wären. Dabei fand ich eine neue Klasse von Körpern : die *Amin-ammoniumsalze*, einsäurige asymmetrische *Ammoniumsalze*.

Die Versuche ergaben nun, daß die Addition abhängig ist :

1. Von der Länge der mittelständigen Kette (d. h. von der Anzahl der vorhandenen Methylengruppen).

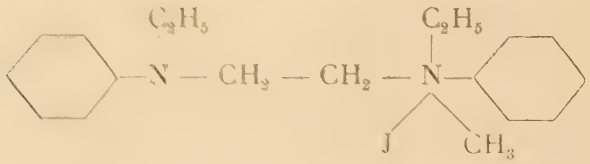
2. Von der Größe, d. h. vom Gruppengewicht der vorhandenen Radikale.

Es handelte sich um Basen vom Typus :



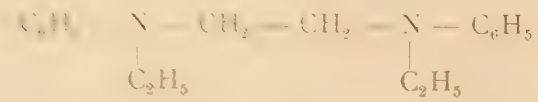
Ist $x = 2$ und $a = C_2H_5$ so wird *Benzylbromid* in der Kälte gar nicht addiert. Noch nach 124 Tagen konnten die beiden Ausgangsmaterialien unverändert zurückgewonnen werden. Wohl aber tritt bei zweitägigem Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren auf 80° eine Reaktion ein, doch läßt sich kein kristallisierender Stoff daraus gewinnen. Dagegen reagiert Methyljodid, wenn es mit der Base in den richtigen Verhältnissen zusammengebracht und in zugeschmolzenen Röhren auf 80° einige Zeit erwärmt wird, mit dem einen Stickstoff-

atom ein Diammoniumsalz, das Äthyl-phenyl-methyl-äthylphenylammo-äthylen-ammoniumjodid [1]

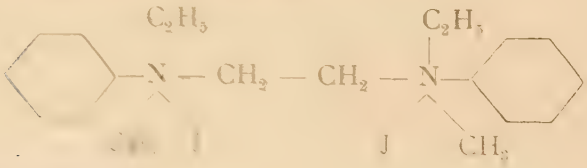


bildend.

Ferner läßt sich aus derselben Base:



mit Hilfe von überschüssigem Dimethylsulfat und durch Umsetzen des methylschwefelsauren Salzes mit Jodkalium ein drittes Salz, das *Äthylen-bis-äthyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid*

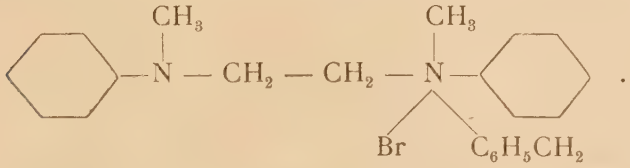


darstellen.

Sind x = 2 und a = CH_3, so addiert nur das eine Stickstoffatom Benzylbromid resp. jodid und es entsteht ein Diammoniumsalz, das *Phenyl-*

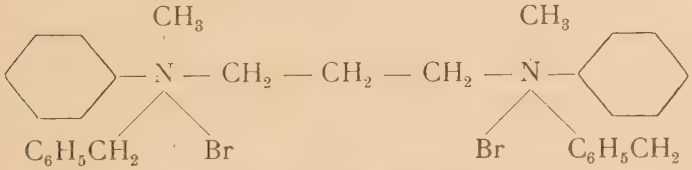
[1] Dieses Salz addiert unter keinen Umständen Benzyljodid an den tertiären Stickstoff; ein Salz mit zwei unter sich verschiedenen Stickstoffatomen läßt sich also auf diesem Wege nicht darstellen.

methyl-benzyl-[methylphenylamino-äthylen]-ammoniumbromid :



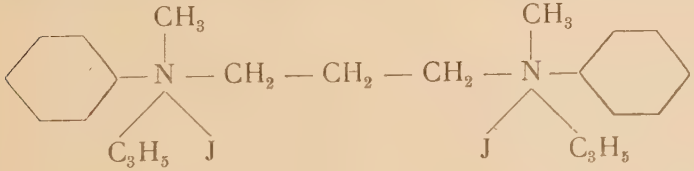
Doch ließen sich mit Diäthylsulfat resp. mit Äthyljodid dieselben Körper darstellen wie oben beschrieben.

Ist x = 3 und a = CH_3, so wird *Benzylbromid* an beiden tertiären Stickstoffatomen schnell aufgenommen, es entsteht das *Trimethylen-bis-[methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid]*.

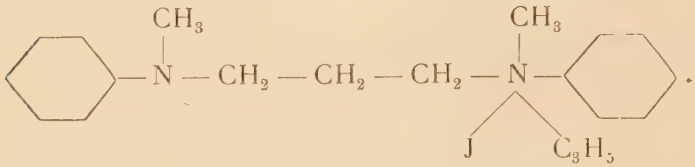


Ein einseitiges Amin-ammoniumsalz mit Benzylbromid ließ sich von dieser Base nicht darstellen, obgleich unter verschiedentlicher Änderung der Versuchsbedingungen gearbeitet wurde. Es entstand stets das diquartäre Salz.

Hingegen lassen sich mit Hilfe von *Allyljodid* sowohl ein diquartäres als auch ein monoquartäres Salz herstellen unter entsprechender Änderung der Versuchsbedingungen, nämlich das *Trimethylen-bis-[methyl-phenyl-allyl-ammoniumjodid] :*

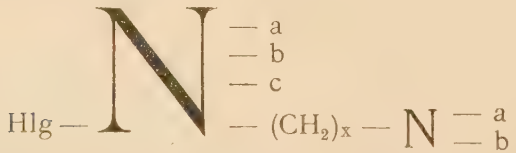


und das *Methyl-phenyl-allyl-[methylphenyl-amino-propylen]-ammoniumjodid :*



Ist schließlich x = 3 und a = C_2H_5, so tritt in der Kälte selbst bei längerem Stehen keine Reaktion ein, auf die hin weiter gearbeitet werden kann. Es bildet sich nur ein zähflüssiges Öl, das auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen ist. Dasselbe negative Ergebnis hatte ein Versuch, bei dem die Base mit Benzylbromid zwei Tage lang in zugeschmolzenen Glasröhren auf 80° erhitzt wurde. Dagegen addiert, wie schon O. Wedekind[1] zeigte, Dimethylsulfat oder Methyljodid an beide Stickstoffatome[2] das *Trimethylen-bis-äthyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid* bildend, welches Salz von ihm ausführlich beschrieben worden ist.

Das Zustandekommen der Amin-ammoniumsalze vom Typus :



ist jedenfalls auf sterische Hinderungen, d. h. auf Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch räumliche

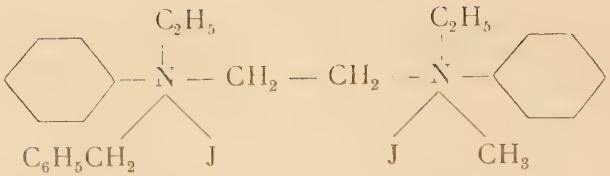
[1] O. Wedekind, Inaugural-Dissertation, Tübingen, 1907, S. 42.

[2] Hierbei entsteht anscheinend zunächst ein Amin-ammoniumsalz.

Faktoren zurückzuführen, wie aus den Kombinationen *Äthylen-bis-methylanilin* und *Benzylbromid* einerseits, und *Trimethylen-bis-methylanilin* und *Benzylbromid* andererseits hervorgeht; im ersteren Falle wird das Halogenalkyl nur an das eine Stickstoffatom addiert, während im zweiten durch Zwischenschaltung einer weiteren Methylengruppe die Hinderung für das zweite Stickstoffatom aufgehoben wird, so daß die latente Additionsfähigkeit nach Verlängerung der Kette sich wieder zeigt. Sie wird dann sogar so groß, daß es nicht möglich ist, Benzylhalogenid nur an das *eine* Stickstoffatom anzulagern. Demselben Umstand ist es auch zuzuschreiben, daß Kombinationen wie *Äthylen-bis-äthylanilin* und *Benzylhalogenid* sowie *Trimethylen-bis-äthylanilin-* und *Benzylhalogenid* nicht zugänglich sind. Hingegen sind Kombinationen derselben Basen mit *Methyljodid* resp. *Dimethylsulfat* gut darstellbar. Das höhere Gruppengewicht des *Äthyls* hindert den Eintritt des *Benzylrestes*, hingegen nicht mehr den der kleineren *Methylgruppe*, ein Einfluß, der sich selbst bei Verlängerung der Kette um ein Glied noch bemerkbar macht.

Methyl-äthyl-phenyl-[äthylphenylamino-äthylen]-ammoniumhydroxyd ließ sich nicht mit Hilfe der *d-Kampfersulfosäure* aktivieren. Es läßt sich dies nach den bisherigen Erfahrungen[1] dadurch erklären, daß es weder eine *Benzyl-* noch eine *Allylgruppe* enthält. Es wurde noch versucht, an das zweite Stickstoffatom *Benzyljodid* anzulagern, um auf diese Weise ein diquartäres Salz mit zwei verschiedenen Stickstoffkomplexen von der Formel:

[1] F. Paschke, Inaugural-Dissertation, Tübingen, 1909, S. 25.



darzustellen. Die Versuche verliefen trotz mannigfacher Variation resultatlos.

Was das *Äthylen-bis-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodid* anbelangt, so wurde von einer Zerlegung in die zu erwartenden Isomeren abgesehen, da es wegen seiner großen Unbeständigkeit zu wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten schien.

Äußerst leicht jedoch gelang die Spaltung des *Phenyl-methyl-benzyl-[methylphenylamino-äthylen]-ammoniumbromids*, da die Löslichkeitsunterschiede sich als recht erheblich erwiesen. Auch zeigt das Salz eine recht hohe Drehung. Dieselbe betrug 443,9° für das links und 417,4° [1] für das rechts drehende Salz. Die aktiven Halogensalze autoracemisieren sich sowohl in Lösung als auch im *festen* Zustande in meßbarer Weise. Als Lösungsmittel wurden Äthylalkohol sowie ein Chloroform-Äthylalkohol-Gemisch angewandt. Da das Salz in Chloroform zu schwer löslich ist, mußte Alkohol hinzugegeben werden. Es erwies sich auch hier, daß die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme in Chloroform größer ist als in Alkohol, indem die mittleren Werte für die Geschwindigkeitskonstante bei 25° in Chloroformlösung 0,00035 und in Alkohol 0,00014 betrugen.

[1] Der Drehwert des rechtsdrehenden Salzes erreicht nicht ganz den des linksdrehenden, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß bei der großen Löslichkeit die letzten Fraktionen nicht vollkommen gereinigt werden konnten.

Die Konstante zeigt auch hier wie bei F. Paschke[1] einen steigenden Gang, der Grund wird wohl auch derselbe sein. Es hängt das Steigen der Konstanten von der Dissoziationskonstante der Doppelmoleküle ab, die für die verschiedenen Salze und Temperaturen verschiedene Werte besitzt, außerdem noch von der Konzentration abhängig ist. In alkoholischer Lösung ist kein direkter Gang bemerkbar. Der Versuch, die Geschwindigkeit des Zerfalls des Moleküls gleichzeitig mit Hilfe der Bestimmung der Leitfähigkeit und polarimetrisch zu messen, kann im allgemeinen als gelungen bezeichnet werden, wenngleich die Konstante bei der Leitfähigkeitsbestimmung einen fallenden Gang zeigt und die Werte auch stets ein wenig niedriger sind, wie aus folgenden Zahlen[2] zu ersehen.

Konstanten polarimetrisch festgestellt:

nach	490	Minuten	0,00014
»	2180	»	0,00013
»	4335	»	0,00015

Konstanten durch Leitfähigkeit gemessen:

nach	660	Minuten	0,00010
»	2180	»	0,00008
»	4335	»	0,000058

Jedenfalls ist auch hier die Erscheinung der Autoracemisation auf einen spontanen Zerfall[3] der Salzmoleküle bis zu einem bestimmten Gleichgewicht zurückzuführen.

[1] F. Paschke, Inaugural-Dissertation, Tübingen, 1909, S. 55.
[2] Näheres siehe im experimentellen Teil.
[3] Siehe experimenteller Teil.

Es wurde ferner beobachtet, daß, wenn die Leitfähigkeit der Lösung auf ein Minimum gesunken war, was mit dem Inaktivwerden der im Polarisationsrohr beobachteten Lösungen zusammenfiel, sie nach einigem Stehen wieder zunahm. Diese Erscheinung wurde näher verfolgt, die Resultate sind aus der Tabelle [1] sowie aus dem Diagramm zu ersehen. Dasselbe ist so angelegt, daß auf der vertikalen Achse die Werte für μ abgetragen sind, auf der horizontalen die Zeiten in Stunden. Demnach vergingen bei einem Anfangswert von $\mu = 18{,}95$ etwa 103 Stunden, bis das Minimum von $\mu = 10{,}13$ erreicht war; dann war innerhalb 48 Stunden keine Änderung bemerkbar, worauf langsames Ansteigen beobachtet wurde, so daß nach 1499 Stunden wieder der Anfangswert für $\mu = 18{,}95$ erreicht war. Hier hörte das Steigen auf und konnte im Lauf von 240 Stunden keine Änderung beobachtet werden, während sonst alle 48 Stunden ein deutliches Ansteigen wahrnehmbar war. Der wahrscheinliche Grund für die Zunahme der Leitfähigkeit der Lösung ist die Bildung von Jodwasserstoff, bezw. des entsprechenden Salzes der entstandenen Tertiärbase unter Mitwirkung des Alkohols, entsprechend dem Schema:

$$(a)(b) — N — (CH_2)_2 — N(a)(b)(c)\ Hlg \longrightarrow$$

$$(a)(b) — N — (CH_2)_2 — N(a)(b) + cHlg \longrightarrow$$

$$cHlg + C_2H_5OH \longrightarrow HlgH + c.O.C_2H_5 \longrightarrow$$

$$(a)(b) — N — (CH_2)_2 — N(a)(b).H.Hlg \quad .$$

Wie man sieht, konnte bei einem solchen Vorgang

[1] Siehe experimenteller Teil.

annähernd dieselbe Jonenkonzentration wie bei Beginn des Versuchs erreicht werden.

Das *Trimethylen-bis-[phenyl-methyl-benzyl-ammoniumbromid]* konnte nicht durch fraktionierte Kristallisation in Isomere zerlegt werden, der Zersetzungspunkt blieb bei allen Fraktionen derselbe, obgleich hier Isomerieverhältnisse wie bei der Weinsäure zu erwarten waren. Auch ließ sich die zu Grunde liegende Base weder mit Hilfe der *d-Kampfersulfosäure*, noch der *d-Bromkampfersulfosäure* in die optisch aktiven Komponenten zerlegen, eine Aktivierung der diquartären Base war nicht eingetreten, was sich schon aus der Inaktivität der zurückgewonnenen Haloïdsalze ergab.

Das *Trimethylen-bis-[phenyl-methyl-allyl-ammoniumjodid]* und das *Methyl-phenyl-allyl-[methylphenylaminopropylen-ammoniumjodid* sind leicht zugängliche, jedoch ziemlich unbeständige Körper.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Spaltungsversuch des Trimethylen-bis-(äthyl-phenyl-methyl)-ammoniumjodid mit Hilfe des d-hydrotartrats.

Dieser Körper wurde mir teilweise von Herrn Professor E. Wedekind überlassen, teilweise habe ich ihn nach den Vorschriften von O. Wedekind [1] hergestellt. Das Jodid wurde mit *saurem-d-weinsaurem Kalium* im Verhältnis der Verbindungsgewichte 1 : 2 innig verrieben, dann mit einer größeren Menge Methylalkohol versetzt und auf 40° erwärmt. Der entstandene Niederschlag von Jodkalium wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum (Saugflasche mit eingesetzter Kapillare) eingeengt, wobei noch ein paar Mal sich Jodkalium abschied, wovon jedesmal abfiltriert wurde. Nachdem die Lösung auf ein ganz geringes Volumen eingeengt worden war, wurde im Exsiccator das Lösungsmittel völlig beseitigt, worauf sich ein Öl ausschied, das über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Es kristallisierte nicht, bei + 5° erstarrte es zu einer glasartigen Masse, die bei Zimmertemperatur wieder schmolz. Es war dunkelrosa gefärbt.

[1] O. Wedekind, Inaugural-Dissertation, Tübingen, 1907, S. 44.

Mit *d-Weinsäure* wurde ein Versuch gemacht, wobei die Versuchsbedingungen dieselben waren wie beim vorigen, wobei auch ein Körper von denselben Eigenschaften isoliert wurde ; dasselbe gilt von dem Versuch mit *saurem-d-weinsaurem Silber* [1].

Methyl-phenyl-äthyl-(äthylphenylamino-äthylen)-ammoniumjodid.

Äthylen-bis-äthylanilin [2] (1 Mol.) wurde mit einem Mol. Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren während 9 Stunden auf 70–80° erhitzt. Nach dem Erkalten war ein durch Zersetzungsprodukte des Methyljodids schwach gelb gefärbter Kristallkuchen entstanden, der mit wenig Äther gewaschen und dann einmal aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert wurde, worauf er analysenrein war. Die Ausbeute betrug 92 % der Theorie. Der Zersetzungspunkt lag bei 182°. Der

[1] d-Silberhydrotartrat wurde folgendermaßen hergestellt: Kahlbaum'sches neutrales Silbertartrat wurde in Wasser gelöst und zu einem Molekül desselben ein Molekül in Wasser gelöste Weinsäure gegeben und die Lösung eingedampft. Im Verlauf des Eindampfens schied sich öfters wenig Silberoxyd aus, worauf stets kleine Mengen Weinsäure, in Wasser gelöst, zugesetzt wurden. Nachdem die Hälfte des Wassers verdampft war, wurde die Lösung abgekühlt und die ausgeschiedenen weißen Kristalle getrocknet. Sie halten sich nicht lange weiß, zumal am Licht werden sie bald schwarz.

0,2568 g Substanz : 0,1892 g AgBr
0,2610 g » : 0,1910 g AgBr.

Gefunden : 42,32 % Ag ; 42,04 % Ag
Berechnet für $C_4H_5O_6Ag$: 42,01 % Ag.

[2] E. Fröhlich, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, I, 763.

Körper kristallisierte in wohlausgebildeten weißen Nadeln.

0,1857 g Substanz : 0,3775 g CO_2
0,1857 g » 0,2257 g H_2O
0,4246 g » 0,2415 g AgJ
0,3897 g » 0,2200 g AgJ

Gefunden :

55,44 % C 6,80 % H 30,74 % J 30,52 % J

Berechnet für $C_{19}H_{27}N_2J$:

55,57 % C 6,63 % H 30,95 % J

Methyl-phenyl-äthyl-(äthylphenylamino-äthylen)-ammonium-d-kampfersulfonat.

Im Verhältnis der Verbindungsgewichte 1 : 1 wurde das Jodid mit d-kampfersulfosaurem Silber innig verrieben und darauf Methylalkohol in genügenden Mengen hinzugefügt und gelinde erwärmt auf einem schwach siedenden Wasserbade, bis der Niederschlag von Silberjodid gut zusammengeballt war. Von demselben wurde abfiltriert und darauf die Lösung im Vakuum (Saugflasche mit eingesetzter Kapillare) bei 25–30° bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Von den Kristallen wurde abfiltriert, und darauf die Lösung im Exsiccator bis zur vollkommenen Trockenheit eingedampft. Der erste, von selbst ausgefallene Anteil mußte, da er durch fein verteiltes Silber wenig verunreinigt war, umkristallisiert werden, während der zweite Teil voll-

kommen rein war. Das Salz kristallisierte in wohlausgebildeten rechteckigen Tafeln vom Zersetzungspunkt 150°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1681 g Substanz: 0,4160 g CO_2
0,1681 g » 0,1255 g H_2O
0,5213 g » 0,2452 g $BaSO_4$

Gefunden:

67,49 % C 8,35 % H 6,46 % S

Berechnet für $C_{29}H_{42}N_2O_4S$:

67,65 % C 8,23 % H 6,23 % S

Die beiden Fällungen wurden nun, es waren insgesamt 24 g vorhanden, einzeln in 14 Fraktionen zerlegt durch Auflösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther. Erwärmen mußte vermieden werden, da der Körper sich als recht zersetzlich erwies. Als mit Äther keine Fällung mehr erzielt werden konnte, wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, der verbleibende ölige Rest in Methylalkohol gelöst und mit einer kalt gesättigten, wässrigen Jodkaliumlösung das Jodsalz der Base wieder ausgefällt, das, mit Wasser gewaschen und zweimal umkristallisiert, den richtigen Zersetzungspunkt (182°) zeigte.

Von den hergestellten Fraktionen wurde nun jede zweite polarisiert. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle niedergelegt.

Die Substanz wurde jedesmal in 10 ccm Methylalkohol gelöst, polarisiert wurde im 1 dcm. Rohr.

N°	Subst. in g.	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	0,1960	0,20	10,20	52,49
3	0,1868	0,19	10,18	52,36
5	0,3094	0,31	10,02	51,54
7	0,1780	0,18	10,11	52,02
9	0,2191	0,22	10,04	51,65
11	0,1685	0,17	10,09	51,90
13	0,2293	0,23	10,03	51,60
14	0,2473	0,25	10,11	52,00
15	inaktives Jodid.			

Die molekularen Drehwerte zeigen alle Zahlen, die der Molekulardrehung der d-Kampfersulfosäure nahe kommen. Eine Spaltung war demnach nicht eingetreten. Auch die durch Fällen mit Jodkalium regenerierten Ammoniumjodide erwiesen sich bei der polarimetrischen Untersuchung als inaktiv.

Versuch, ein Salz mit zwei unter sich verschiedenen Stickstoffkomplexen darzustellen.

Es wurden drei Versuche gemacht, an das *Äthyl-phenyl-methyl-[äthylphenylamino-äthylen]-ammonium-jodid* Benzyljodid anzulagern, indem die beiden Komponenten im Verhältnis der Verbindungsgewichte (1 : 1) mit einem geringen Überschuß Benzyljodid zusammengeschmolzen wurden und dann abgekühlt ; 2. dieselben zwei Stunden auf 50° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und 3. in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung eine halbe Stunde erwärmt

wurden. — Stets wurden die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen, das Benzyljodid mehr oder weniger zersetzt.

Äthylen-bis-(äthyl-phenyl-methyl-ammoniumjodid).

Äthylen-bis-äthylanilin [1] (1 Mol.) und frisches Dimethylsulfat (1 Mol. und 30 % Überschuß) wurden auf dem Wasserbade 1 ½ bis 2 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten ergab sich eine braungelbe, gelatinöse Masse, die mit wenig heißem Wasser gekocht wurde (unter dem Abzug), bis der Geruch nach Dimethylsulfat verschwunden und das ganze Produkt in Lösung gegangen war. Darauf wurde auf 40° abgekühlt und die berechnete Menge Alkalihalogen, mit geringem Überschuß in Wasser bei 40° gelöst, hinzugegeben, worauf sich das Salz sofort bildete und ausfiel. Es wurde dann in einer Kältemischung abgekühlt, abgesaugt, mehreremal mit Wasser gewaschen, und schließlich aus Alkohol und Äther umkristallisiert.

Es wurde sowohl das Jodid als das Bromid dargestellt, welche beide sich als sehr unbeständige Körper erwiesen. Sie zersetzen sich sowohl beim Stehen als auch beim Umkristallisieren. Das Jodid ist relativ beständiger, doch hatte es einmal begonnen, sich zu zersetzen (es wurde dabei gelb), so erwies es sich als sehr schwer, es wieder zu reinigen (es mußte achtmal umkristallisiert werden). Das Bromid war noch zersetzlicher.

Die Zersetzungspunkte waren sehr unscharf; sie lagen für das Bromid bei 112° und für das Jodid bei 122°.

[1] E. Fröhlich, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 764 (1907).

0,1612 g Substanz : 0,3082 g CO_2
0,1612 g » 0,0934 g H_2O
0,3218 g » 0,2605 g AgBr

Gefunden :

52,15 % C 6,48 % H 34,45 % Br

Berechnet für $C_{20}H_{30}N_2Br_2$:

52,38 % C 6,60 % H 34,89 % Br

0,2980 g Substanz : 0,2553 g AgJ
0,2665 g » 0,2278 g AgJ

Berechnet für $C_{20}H_{30}N_2J$:

45,98 % J

Gefunden :

46,31 % J 46,20 % J

Phenyl-methyl-benzyl-(methylphenylamino-äthylen)-ammoniumbromid.

Äthylen-bis-methylanilin [1] (1 Mol.) wurde mit frischem Benzylbromid (1 Mol.) zusammengebracht und öfters umgeschüttelt, bis die Base sich vollkommen in Benzylbromid gelöst hatte. Nach zwölfstündigem Stehen (im Dunkeln) wurde die Masse zu einem harten Kuchen, der schwach rosa gefärbt war. Das Gefäß wurde darauf zertrümmert und das Reaktionsprodukt in einer Reibschale fein zerrieben und mit Äther gewaschen. So

[1] E. Fröhlich, Ber. d. D. chem Ges. **40**, I, 763 (1907).

im unreinen Zustande erwies sich der Körper als recht unbeständig und zersetzte sich beim Erwärmen mit einem Lösungsmittel schnell zu einer grünen Schmiere, die nie mehr kristallisiert. Infolgedessen wurde das Umkristallisieren in kleinen Mengen in Reagenzgläsern vorgenommen, indem stets eine geringe Portion des Salzes in Aceton, dem wenig Alkohol zugesetzt war, unter kurzem Aufkochen auf dem Wasserbade gelöst und in ein Gefäß, das sich in einer Kältemischung befand, filtriert wurde. Die Hauptmenge kristallisierte dann in gut ausgebildeten romboidischen Tafeln aus, die nach dem Trocknen im Exsiccator analysenrein waren. Aus der Mutterlauge, die besonders vor dem Stehen am Licht geschützt werden mußte, da sie sonst gleich eine grüne Färbung annahm, konnte durch Fällen mit Äther eine weitere Portion weniger reinen Salzes gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem Bromid betrug 59 % der Theorie. Der Zersetzungspunkt lag bei 119–121°.

0,1739 g Substanz : 0,4266 g CO_2
0,1739 g » 0,1062 g H_2O
0,4083 g » 0,1822 g AgBr
0,0632 g » 0,0292 g AgBr

Gefunden :

66,90 % C 6,83 % H 18,99 % Br 19,66 % Br

Berechnet für $C_{23}H_{27}N_2Br$:

67,12 % C 6,61 % H 19,44 % Br

Phenyl-methyl-benzyl-(methylphenylamino-äthylen)-d-kampfersulfonat.

Im Verhältnis der Verbindungsgewichte 1 : 1 wurde das Bromid mit d-kampfersulfosaurem Silber in einer Reibschale verrieben und dann mit der genügenden Menge Methylalkohol versetzt. Das Bromsilber fiel in sehr fein verteiltem Zustande aus, und da Erwärmen wegen der Zersetzlichkeit des Salzes vermieden werden mußte, so wurde die Lösung 12 Stunden sich selbst überlassen, worauf von dem Niederschlag teilweise abdekantiert und teilweise durch ein Hartfilter abfiltriert werden konnte. Darauf wurde im Vakuum bei 25° eingeengt, bis sich eine beträchtliche Menge von Kristallen abschied (Fällung I). Von denselben wurde abfiltriert. Sie stellen sich bei der polarimetrischen Untersuchung als das links drehende Salz der Base dar. Im Filtrat kristallisierten auf Zugabe von Äther weitere Fällungen (II und III) aus. Sie waren, zumal Fällung III, ziemlich stark braun gefärbt durch anhaftende ölige Bestandteile und konnten erst, nachdem sie mehrfach umkristallisiert waren, polarimetrisch untersucht werden. Fällung II erwies sich als beinahe racemisches Gemisch mit nur ganz schwacher Linksdrehung (—14,5 für die Molekulardrehung des Jons). Die beiden andern Fällungen, die an und für sich schon Winkel von über 300° für $[M]_D$ des Jons zeigten, wurden durch Auflösen in wenig Alkohol und Fällen mit Äther weiter fraktioniert, bis der Winkel nicht mehr zunahm, wie aus folgender Tabelle ersichtlich.

Polarisiert wurde jedesmal im 1 dcm. Rohr, die abgewogene Substanz wurde jedesmal in 10 ccm gewöhnlichem Methylalkohol gelöst.

Fällung	Fraktion	Subst. in g.	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$[M]_D$ des Jons
I	6	0,1004	—0,70	—69,72	—392,2	—443,9
I	5	0,0995	—0,65	—69,32	—390,9	—442,6
I	4	0,1096	—0,74	—67,52	—379,8	—431,5
I	3	0,1028	—0,68	—66,15	—372,1	—423,8
I	2	0,0967	—0,71	—73,42	—336,5	—388,3
I	1	0,1431	—0,84	—58,70	—330,2	—381,9
III	1	0,1092	+0,71	+65,02	+365,7	+314,0
III	2	0,0960	+0,69	+86,10	+394,5	+342,8
III	3	0,2002	+0,83	+82,84	+465,9	+414,2
III	4	0,1103	+0,92	+83,41	+469,1	+417,4

Die eigentliche Spaltung war somit schon beim Ausfallen des schwerlöslichsten Teils (Fällung I) beendet. Die Drehung des rechtsdrehenden Jons erreicht nicht ganz die des linksdrehenden, was darauf zurückzuführen wäre, daß diese sehr leicht löslichen Teile nicht ganz von dem anhaftenden Öle zu reinigen sind und dadurch ein Fehler entsteht. Das Kampfersulfonat bildete weiße, verfilzte Nadeln, die sich unscharf gegen 125° zersetzten.

0,1041 g	Substanz :	0,2696 g	CO_2
0,1041 g	»	0,0692 g	H_2O
0,5968 g	»	0,2495 g	$BaSO_4$
0,3239 g	»	0,1368 g	»

Gefunden :

70,63 % C 7,44 % H 5,74 % S 5,81 % S

Berechnet für $C_{33}H_{42}N_2O_4S$:

70,41 % C 7,52 % H 5,70 % S

Die Kampfersulfonate wurden darauf in die Jodide übergeführt, da dieselben in Wasser weniger löslich sind als die Bromide. Zu diesem Zweck wurde das Kampfersulfonat in wenig Alkohol [1] gelöst und mit einer kaltgesättigten Jodkaliumlösung im Überschuß versetzt, worauf sich das Jodid sofort ausschied, welches, aus Alkohol und Äther umkristallisiert, in weißen, romboidischen Tafeln kristallisierte, die sich gegen 119° zersetzten.

[1] Wasser allein ist in diesem Fall als Lösungsmittel nicht anzuempfehlen, da das Kampfersulfonat darin relativ schwer löslich ist.

0,4987 g Substanz: 0,2594 g AgJ

Gefunden:

28,12 % J

Berechnet für $C_{23}H_{27}N_2J$:

27,71 % J

Die aktiven Jodide erleiden in gelöstem Zustande Racemisation und zwar sowohl in Chloroform-Alkohol-Gemisch [1] als auch in Alkohol allein.

Der erste Versuch in Chloroform wurde bei Zimmertemperatur ca. 18° gemacht, der zweite bei 25°. Die Polarisationsrohre waren hier wie bei sämtlichen andern folgenden Messungen der Autoracemisation mit Wassermänteln versehen durch die Wasser von 25° aus einem Thermostaten gepumpt wurde. Sämtliche polarimetrischen Untersuchungen in vorliegender Arbeit wurden mit einem Landolt'schen mit Lippich'schem Polarisator versehenen Apparat ausgeführt.

[1] Das Jodid ist in Chloroform so schwer löslich, daß zur Hälfte Äthylalkohol zugesetzt werden mußte.

Versuch I ca. 18°.

0,1241 g Subst. gel. in 20 ccm. 60 % $CHCl_3$ — C_2H_5OH
2 dcm Rohr

t^1	α^1	k^1
0	—1,15°	—
240	—0,99°	0,00027
1950	—0,45°	0,00021
2205	—0,38°	0,00022
2290	—0,29°	0,00023
3580	—0,15°	0,00026
4030	—0,10°	0,00027
4850	—0,01°	—

Da die in dieser Arbeit berechneten Konstanten nur zu einem relativen Vergleich dienen, so sind sie nur mit Brigg'schen Logarithmen berechnet worden. Um ihnen ihren theoretischen Wert zu geben, müßten sie noch auf den natürlichen Logarithmus reduziert werden.

[1] k bedeutet in dieser wie in den folgenden Tabellen: $\frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha_0}{\alpha_x}$ wobei α_0 der Winkel der Anfangsdrehung, α_x der Winkel bei der jeweiligen Zeit t (in Minuten) ist.

Versuch II 25°.

0,1244 g Subst. gel. in 10 ccm. 50 % $CHCl_3$ — C_2H_5OH
1 dcm. Rohr.

t	α	k
0	—1,00	—
175	—0,88	0,00032
349	—0,76	0,00034
790	—0,53	0,00035
1180	—0,38	0,00036
1690	—0,21	0,00040

Versuch III ca. 18°.

0,0960 g Subst. gel. in 10 ccm. 70 % C_2H_5OH — H_2O
1 dcm. Rohr.

t	α	k
0	—0,70	—
1440	—0,64	0,000027
2880	—0,55	0,000036
4320	—0,52	0,000030
5760	—0,43	0,000037
7200	—0,41	0,000032
8640	—0,35	0,000035
10080	—0,27	—
11520	—0,13	—

Im Anschluß hieran wurde eine genaue Messung in absolutem Äthylalkohol bei 25° angestellt, wobei gleichzeitig, um den Zerfall des Salzes zu messen, die Abnahme der Leitfähigkeit festgestellt wurde. Titrimetrisch [1] ließ sich dieses nicht gut machen, da die Lösung bei Zugabe von Salpetersäure sich sogleich braun färbte und infolgedessen der Farbenumschlag nicht deutlich zu sehen war.

Es befand sich im selben Thermostaten, aus dem das Wasser für das Polarisationsrohr entnommen wurde, ein Walden-Centnerschwer'sches, verschließbares Leitfähigkeitsgefäß, in dem sich 10 ccm derselben Lösung, die polarisiert wurde, befanden.

Das Resultat ist in folgender Tabelle zusammengefaßt worden.

Die Lösung enthielt 9,547 g Jodid im Liter gelöst (1 Mol. in 48 Liter).

[1] Nach Volhard.

25°						
1 dcm. Rohr			Leitfähigkeit des Alkohols = 1.10^{-6}			
t	α	k	k	μ	k	t
0	—0,80	—	0,0003847	18,45	—	—
490	—0,68	0,00014	0,0003309	15,88	0,00010	660
1365	—0,46	0,00018	0,0002874	13,79	0,00009	1365
2180	—0,41	0,00013	0,0002543	12,21	0,00008	2180
2815	—0,34	0,00013	0,0002362	11,33	0,000075	2815
3555	—0,28	0,00013	0,0002237	10,78	0,000066	3555
4335	—0,17	0,00015	0,0002147	10,30	0,000058	4335
9155	—0,05	0,00013	0,0002079	9,98	0,000047	9155
—	—	—	0,0002079	9,98	—	11395

Die beiden inaktiven Lösungen aus dem Leitfähigkeitsgefäß sowie aus dem Polarisationsrohr wurden darauf im Exsiccator eingedampft und die sich ausscheidenden Kristalle einmal aus Alkohol und Äther umkristallisiert, worauf sie den richtigen Zersetzungspunkt des Jodids (119°) zeigten.

Es wurde darauf zur Kontrolle als auch besonders um die Endresultate in anderer Richtung zu beobachten, ein zweiter Versuch gemacht. Die Anordnung war dieselbe wie beim vorigen.

Das Resultat ist in folgender Tabelle vereinigt.

Die Lösung enthielt 8,1800 g im Liter gelöst (1 Mol. auf 56 Liter).

25°

1 dcm. Rohr — Leitfähigkeit des C_2H_5OH = 1.10^{-6}

t	x	k	x	M	k	t in Minut.	t in Stunden
0	+0,36	—	0,0003387	18,95	—	0	0
075	+0,28	0,00010	0,0003120	17,50	0,00000	375	6,15
1225	+0,23	0,00010	0,0002020	10,40	0,00000	075	11,15
2725	+0,20	0,00000	0,0002000	14,01	0,000080	1225	20,25
4265	+0,13	0,00010	0,0002220	12,40	0,000088	1020	32,00
0210	+0,00	0,00000	0,0002007	11,74	0,000070	2725	45,25
7650	+0,07	—	0,0001874	10,49	0,000048	4265	71,05
9090	+0,07		0,0001800	10,13	0,000044	0210	103,30
—	—	—	0,0001809	10,13	—	7650	127,30
—	—	—	0,0001809	10,13	—	9090	151,30

Nachdem die Lösung im Polarisationsrohr zwei Tage lang konstant geblieben war, wurde sie herausgenommen. Sie war farblos und roch nach Benzyljodid. Auf Hinzufügen von 270 ccm Äther entstand kein Niederschlag, auch durch Reiben der Wände mit einem Glasstab und durch Impfen konnte eine Fällung nicht erzielt werden.

Gleichzeitig wurde ein Versuch mit demselben optisch aktiven Salz in einer Lösung von genau derselben Konzentration gemacht, wobei es gelang, mit 270 ccm Äther 0,0809 g von den aufgewandten 0,0818, die in 10 ccm gelöst waren, wieder auszufällen.

Die Lösung im Leitfähigkeitsgefäß wurde noch nicht herausgenommen; sie blieb ca. 48 Stunden konstant und fing dann an langsam wieder anzusteigen, bis wieder der Wert für μ erreicht wurde, der zu Anfang gewesen war.

Folgende Tabelle zeigt dies :

t	x	μ
175,30	0,0001862	10,43
218,45	0,0001921	10,76
259,15	0,0002012	11,27
332,35	0,0002080	11,65
380,35	0,0002158	11,81
476,40	0,0002309	12,93
572,05	0,0002422	13,56
668,05	0,0002495	13,97
764,05	0,0002649	14,83
860,05	0,0002753	15,42
956,05	0,0002844	15,93
1063,05	0,0002994	16,69
1158,30	0,0003064	17,16
1244,00	0,0003129	17,52
1345,00	0,0003181	17,81
1484,00	0,0003270	18,31
1580,00	0,0003356	18,79
1650,30	0,0003387	18,95
1698,30		—
1746,30	—	—
1794,30	—	—
1842,30	—	—
1890,30	—	—

Nachdem die Lösung ca. 240 Stunden unverändert blieb, wo sonst nach 48 Stunden stets das Ansteigen gemessen werden konnte, wurde der Versuch abgebrochen und die Lösung, die schwach gelb gefärbt war, mit 270 ccm Äther versetzt. Es entstand jedoch keine Fällung, sondern die Lösung verfärbte sich immer stärker. Auch durch Impfen und Abkühlen konnte kein

Niederschlag erzeugt werden. Darauf wurde die Lösung im Vakuum eingedampft. Es schieden sich, als die Flüssigkeit entfernt war, Kristalle aus, die den Zersetzungspunkt des Jodids 119° zeigten.

Autoracemisation in ungelöstem Zustande.

Es wurde beobachtet, daß das *Phenyl-methyl-benzyl-[methylphenylamino-äthylen]ammoniumjodid* in ungelöstem Zustande langsam an Drehung verliert, wobei das Salz eine schwach grünliche Färbung annahm und gleichzeitig ein geringer Substanzverlust, welcher wohl, nach dem Geruch zu urteilen, von der Abspaltung von Benzyljodid herrühren könnte. Der Versuch wurde in folgender Weise gemacht: Eine Kristallisierschale, in der sich etwa 0,2 g Substanz befanden, deren Drehung festgestellt worden war, wurde im Exsiccator 230 Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt. Das Gewicht der Schale mit Substanz, das zuerst

20,3700 g

betragen hatte, war auf

20,3666 g

gesunken. Der Abfall des Winkels ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

1 dcm. Rohr

t [1]	Subst. in g.	ccm. Lösungsmittel	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
0	0,1094	10 C_2H_5OH	—1,05	—95,98	—439,8
230	0,1164	20 C_2H_5OH	—0,53	—91,07	—417,3

[1] t bedeutet Tage.

Versuch der Darstellung von Äthylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammoniumjodid).

Wie schon erwähnt, tritt *Benzylbromid* nur an das eine Stickstoffatom des *Äthylen-bis-methyl-anilin*. Um dennoch zu versuchen, ein diquartäres Salz, das Benzylgruppen enthält, von der Base herzustellen, wurde *Benzyljodid* versucht zu addieren. Zu dem Zwecke wurde die Base (1 Mol.), mit frisch bereitetem Benzyljodid (2 Mol. und 20 % Überschuß) zusammengebracht und durch rasches Erwärmen auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen. Beim Abkühlen kristallisierte ein Körper aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren den Zersetzungspunkt 119° zeigte und auch durch die Analyse als das *Phenyl-methyl-benzyl-[phenylmethyl-amino-äthylen]-ammoniumjodid* gekennzeichnet wurde.

0,4290 g Substanz = 0,2189 g AgJ

Gefunden :

27,58 % J

Berechnet für $C_{23}H_{27}N_2J$:

27,71 % J

Es war also kein diquartäres Salz entstanden.

Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammoniumbromid).

Trimethylen-bis-methylanilin [1] (1 Mol.) wurde mit Benzylbromid (2 Mol.) und 5 % Überschuß zusammen-

[1] E. Fröhlich, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 764.

gebracht und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, bis sich die Base vollkommen im Benzylbromid gelöst hatte. Nach zweistündigem Stehen erstarrte das Reaktionsgemisch zu einer schwach rosa gefärbten, festen, amorphen Masse. Darauf wurde das Gefäß zerschlagen und der Körper zu einem feinen Pulver in einer Reibschale zerrieben, welches mit Äther gewaschen, in Methylalkohol von 30° gelöst und mit Äther ausgefällt wurde. Höheres Erwärmen mußte vermieden werden, da sonst sofort Zersetzung eintrat, die sich in Form einer grünvioletten Schmiere zeigte. Dieselbe war sowohl in Alkohol als auch in den andern Lösungsmitteln, die versucht wurden: Gemische von Alkohol mit Essigsäureäthylester und mit Aceton, ferner Wasser (dieses ist besonders ungünstig, weil nicht mit Äther mischbar), leichter löslich als das Salz und konnte daher, zumal Anwendung von Tierkohle und Abpressen auf Ton wenig nützte, nur schwer und unter Substanzverlust beseitigt werden.

Nach dem Umkristallisieren zeigte das in gut ausgebildeten weißen Nadeln kristallisierte Salz den Zersetzungspunkt 193–197°.

0,1633 g	Substanz:	0,3729 g	CO_2
0,1633 g	»	0,0915 g	H_2O
0,2909 g	»	0,1810 g	AgBr [1]

[1] Diese sowie die übrigen Halogenbestimmungen in vorliegender Arbeit sind durch direkte Fällung des Halogens mit Silbernitrat gemacht worden. Die abgewogene Substanzmenge wurde in Wasser unter Erwärmen gelöst, und dann die berechnete Menge Silbernitrat und 25 % Überschuß und schließlich 5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure unter Umrühren langsam aus einer Pipette hinzugegeben. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag durch ein

Gefunden :

62,28 % C 6,27 % H 26,48 % Br

Berechnet für $C_{31}H_{36}N_2Br_2$:

62,39 % C 6,09 % H 26,82 % Br

Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammonium-d-kampfersulfonat).

Es wurde *Trimethylen-bis-[phenyl-methyl-benzyl-ammonium-bromid]* mit d-kampfersulforsaurem Silber im Verhältnis der Verbindungsgewichte 1 : 2 in einer Reibschale innig verrieben und dann Methylalkohol in genügenden Mengen zugesetzt und kurze Zeit durch Eintauchen in Wasser von 35° erwärmt. Längeres und stärkeres Erwärmen erwies sich als unvorteilhaft, da sogleich Zersetzung eintritt. Schütteln beschleunigt die Flockung des Silberbromids. Darauf wurde filtriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Die Kristalle wurden im Vakuumexsiccator getrocknet. Das Salz war von feinverteiltem Silberoxyd wenig verunreinigt und wurde aus Methylalkohol und Äther umkristallisiert. Es erwies sich als recht unbeständig und zersetzte sich gegen 172°. Die Kristallform waren verfilzte Nadeln.

0,1938 g Substanz : 0,4832 g CO_2
0,1938 g » 0,1264 g H_2O
0,4011 g » 0,2199 g $BaSO_4$

Papierfilter abfiltriert, getrocknet, das Filter nach Bunsen verascht und der Niederschlag geglüht, bis er an den Rändern zu schmelzen anfing. Zur Kontrolle wurden Halogenbestimmungen nach Küster gemacht.

Gefunden :

68,01 % C 7,30 % H 7,36 % S

Berechnet für $C_{31}H_{64}N_2S_2O_8$:

68,25 % C 7,20 % H 7,15 % S

30 g des hergestellten Salzes wurden darauf durch Auflösen in Methylalkohol-Essigsäureäthylester und Fällen mit Äther in acht Fraktionen zerlegt. Die Mutterlauge, nachdem mit Äther nichts mehr ausfiel, wurde eingedampft und der zurückbleibende ölige Rest in Alkohol gelöst und mit Hilfe einer kaltgesättigten Jodkaliumlösung ein Jodid hergestellt. Die einzelnen Fraktionen wurden darauf polarisiert. — Die Substanz wurde jedesmal in 10 ccm Äthylalkohol gelöst. Polarisiert wurde im 1 dcm. Rohr.

Sämtliche aus diesen Fraktionen hergestellten Jodide resp. Bromide erwiesen sich als optisch inaktiv.

Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-benzyl-ammonium-d-bromkampfersulfonat).

Es wurden *Trimethylen-bis-[phenyl-methyl-benzyl-ammoniumbromid]* mit *d-bromkampfersulfosaurem Silber* im Verhältnis der Molekulargewichte 1 : 2 innig verrieben und dann Methylalkohol zugesetzt und häufig umgeschüttelt, bis sich das ausgeschiedene Bromsilber ein wenig zusammengeballt hatte. Es fiel sehr fein verteilt aus und konnte erst durch mehrfaches Filtrieren durch ein doppeltes Filter beseitigt werden. Die Mutterlauge wurde darauf im Vakuum (Saugflasche mit eingesetzter Kapillare, welche letztere mit einem Chlorcalciumrohr und einer Schwefelsäure enthaltenden

Waschflasche verbunden war) bis zur Trockenheit eingedampft und die erhaltenen Kristalle aus warmem Methylalkohol unter Zugabe von Äther umkristallisiert. Der Zersetzungspunkt lag bei 210°. Es erwies sich, daß das Salz außerordentlich hygroskopisch war. Es zerfloß an der Luft, indem es sich braun färbte. Beim Absaugen wurde eine eigens zu dem Zweck hergestellte Vorrichtung, die aus zwei gut an einander anliegenden Trichtern, die mit einer Gummidichtung versehen waren und deren oberer mit einem Trockenturm verbunden war, in Gebrauch genommen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1567 g	Substanz:	0,3320 g	CO_2
0,1567 g	»	0,0884 g	H_2O
0,5299 g	»	0,2381 g	$BaSO_4$
0,6272 g	»	0,2252 g	AgBr

Berechnet für $C_{51}H_{64}N_2Br_2O_8S_2$:

57,92 % C 6,10 % H 6,07 % S 15,14 % Br

Gefunden:

57,79 % C 6,31 % H 6,17 % S 15,28 % Br

20 g des so rein dargestellten Salzes wurden nun unter großen Vorsichtsmaßregeln durch Auflösen in Methylalkohol-Essigsäureäthylester und Fällen mit Äther in zehn Fraktionen zerlegt, und aus dem obigen Rest, der nach dem Verdunsten der Mutterlauge verblieben war, durch Fällen mit Bromkalium ein Bromid hergestellt. Die einzelnen Fraktionen wurden darauf polarisiert. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle zusammengefaßt. — Die Substanz wurde jedesmal in

10 ccm Äthylalkohol gelöst. Polarisiert wurde im 1 dcm Rohr.

N°	Subst. in g.	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1	0,2362	+1,23	+52,08	+550,2
2	0,2219	+1,15	+51,82	+547,6
3	0,3004	+1,56	+51,93	+547,4
4	0,1812	+0,93	+51,33	+542,3
5	0,1497	+0,76	+50,77	+536,4
6	0,2153	+1,12	+52,02	+549,7
7	0,2756	+1,43	+51,89	+548,2
8	0,1976	+1,02	+51,62	+545,4
9	0,2524	+1,34	+53,09	+560,9
10	0,3015	+1,53	+50,75	+536,2
11		inaktives Bromid.		

Die Werte für $[M]_D$ kommen alle in die Nähe der Molekularrotation von 2 Bromkampfersulfosäureionen ($2 \times 270 = 540$), eine Spaltung war demnach nicht eingetreten. Tatsächlich erwiesen sich die durch Fällen mit Bromkalium regenerierten Ammoniumbromide bei der polarimetrischen Prüfung als optisch inaktiv.

Methyl-phenyl-benzyl-(methyl-phenyl-amino-propylen)-ammoniumbromid.

Trimethylen-bis-methylanilin[1] (1 Mol. und 10 % Überschuß) wurde mit Benzylbromid (1 Mol.) zusammengebracht und häufig umgeschüttelt. Nach wenigen Stunden wurde die Masse fest, worauf sie, nachdem das Gefäß zerschlagen worden war, in einer Reibschale

[1] E. Fröhlich, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 764.

fein zerrieben wurde. Mit Äther gewaschen und zweimal aus Methylalkohol und Äther ohne Erwärmen umkristallisiert, zeigte das Salz den Zersetzungspunkt 195–197°, also den des *Trimethylen-bis-[phenyl-methyl-benzyl-ammoniumbromids]*. Auch durch die Analyse wurde festgestellt, daß das diquartäre Salz entstanden war.

0,4132 g Substanz: 0,2637 g AgBr

Gefunden:

27,16 % Br

Berechnet für $C_{31}H_{36}N_2Br_2$:

26,82 % Br

Trimethylen-bis-(phenyl-methyl-allyl-ammoniumjodid) und Methyl-phenyl-allyl-(methyl-phenylamino-propylen)-ammoniumjodid.

Beide Körper entstehen bei der Einwirkung von Allyljodid auf *Trimethylen-bis-methylanilin* unter Änderung der Versuchsbedingungen. Beim ersten wurden 1 Mol. der Base mit 2 Mol. und 50 % Überschuß Allyljodid, beim zweiten 1 Mol. Base auf 1 Mol. und 10 % Überschuß Allyljodid zusammengebracht und zweimal 24 Stunden stehen gelassen [1]. Nach dieser Zeit waren feste, gelbe, amorphe Körper entstanden. Es sei bemerkt daß die Reaktionen nur mit ganz frisch hergestellten, d. h. frisch destillierten Ausgangsmaterialien gelangen. Die Körper wurden dann bis fünfmal aus

[1] Es wurde versucht, die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen zu beschleunigen; doch bewirkte das nur eine Zersetzung zu einer braunen Schmiere.

Alkohol und Äther umkristallisiert, ohne Erwärmen, worauf sie analysenrein waren. Besonders das diquartäre Salz machte einen sehr zersetzlichen Eindruck. Die Zersetzungspunkte waren sehr unscharf und lagen für das diquartäre Salz bei 117° und für das monoquartäre bei 128°.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

0,1427 g Substanz: 0,2433 g CO_2
0,1427 g » 0,0717 g H_2O
0,2684 g » 0,2148 g AgJ

Gefunden:

46,50 % C 5,62 % H 43,26 % J

Berechnet für $C_{23}H_{32}N_2J_2$ (das diquartäre Salz):

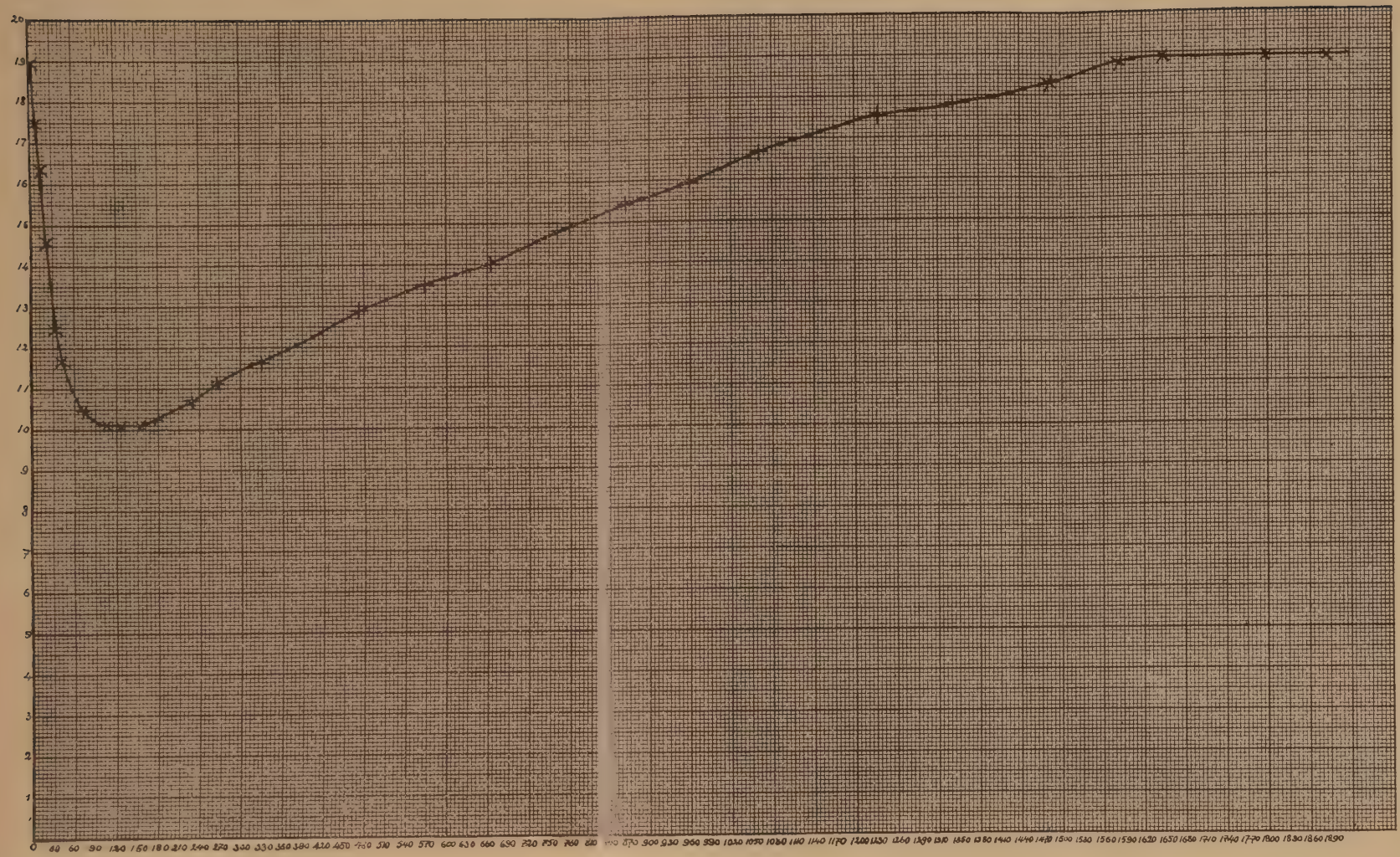
46,76 % C 5,48 % H 43,02 % J

0,1537 g Substanz: 0,3267 g CO_2
0,1537 g » 0,0904 g H_2O
0,3706 g » 0,2074 g AgJ

Gefunden:

57,97 % C 6,58 % H 30,25 % J

Berechnet für $C_{20}H_{27}N_2J$ (das monoquartäre Salz):

56,84 % C 6,44 % H 30,07 % J

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.